



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01B 17/04, B01J 27/224	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/19019 (43) Date de publication internationale: 29 mai 1997 (29.05.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01524 (22) Date de dépôt international: 20 novembre 1995 (20.11.95) (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF AQUITAINE PRODUCTION [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PHILIPPE, André [FR/FR]; Lotissement de la Trinité, F-64300 Orthez (FR). SAVIN-PONCET, Sabine [FR/FR]; Chemin de Langles, F-64160 Buros (FR). NOUGAYREDE, Jean [FR/FR]; 13, rue du Professeur-J.-Monod, F-64000 Pau (FR). LEDOUX, Marc [FR/FR]; 11, rue d'Ussé, F-67000 Strasbourg (FR). PHAM HUU, Cuong [VN/FR]; 4, rue des Frères, F-67700 Saverne (FR). CROUZET, Claude [FR/FR]; 9, rue Chenonceaux, F-67000 Strasbourg (FR). (74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Elf Aquitaine Production, Dept. Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense Cédex 45 (FR).		(81) Etats désignés: CA, CN, JP, KZ, NO, RU, TM, UA, US, UZ, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD AND CATALYST FOR CATALYTICALLY OXIDISING A LOW CONCENTRATION OF H ₂ S IN A GAS TO GIVE SULPHUR (54) Titre: PROCEDE ET CATALYSEUR POUR OXYDER EN SOUFRE PAR VOIE CATALYTIQUE L'H ₂ S CONTENU EN FAIBLE CONCENTRATION DANS UN GAZ (57) Abstract <p>H₂S in a process gas is oxidised to sulphur by contacting it with an oxidation catalyst consisting of at least one metal and particularly a transition metal compound, or of the corresponding elemental metal, in combination with a silicon carbide carrier, at temperatures which, depending on the embodiment, may be higher than or well below the dew point of the resulting sulphur. The method is useful for removing H₂S from various gases and recovering the H₂S essentially in the form of sulphur.</p> (57) Abrégé <p>L'H₂S du gaz à traiter est oxydé en soufre au contact d'un catalyseur d'oxydation consistant en au moins un composé d'un métal, notamment métal de transition, ou en le métal correspondant à l'état élémentaire, associé à un support en carbure de silicium, en opérant à des températures qui, selon la mise en oeuvre retenue, peuvent être supérieures ou bien inférieures au point de rosée du soufre formé. Application à l'élimination de l'H₂S contenu dans des gaz d'origines diverses avec récupération de cet H₂S essentiellement sous la forme de soufre.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LR	Libéria	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LT	Lituanie	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MG	Madagascar	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	ML	Mali	UA	Ukraine
ES	Espagne	MN	Mongolie	UG	Ouganda
FI	Finlande	MR	Mauritanie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France			UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCEDE ET CATALYSEUR POUR OXYDER EN SOUFRE PAR VOIE CATALYTIQUE
L'H₂S CONTENU EN FAIBLE CONCENTRATION DANS UN GAZ

5 L'invention se rapporte à un procédé pour oxyder directement en soufre, par voie catalytique, l'H₂S contenu en faible concentration dans un gaz. Elle concerne encore un catalyseur pour la mise en oeuvre de ce procédé.

10 Pour récupérer l'H₂S contenu en faible concentration, à savoir concentration inférieure à 20 % en volume et plus particulièrement comprise entre 0,001 % et 20 % et tout spécialement allant de 0,001 % à 10 % en volume, dans des gaz de provenances diverses, on peut faire appel, notamment, à des procédés mettant en oeuvre une oxydation catalytique
15 directe de l'H₂S en soufre selon la réaction $H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow S + H_2O$.

Dans de tels procédés, on fait passer le gaz à traiter renfermant l'H₂S en mélange avec une quantité appropriée d'un gaz contenant de l'oxygène libre, par
20 exemple, air, oxygène ou encore air enrichi en oxygène, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l'H₂S en soufre en réalisant ce contact à des températures soit supérieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas le soufre formé est présent à l'état de vapeur dans le milieu réactionnel
25 issu de la réaction, ou bien à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas ledit soufre se dépose sur le catalyseur, ce qui nécessite de régénérer périodiquement le catalyseur chargé de soufre par balayage au moyen d'un gaz non oxydant ayant une température comprise
30 entre 200 °C et 500 °C.

En particulier, l'oxydation de l'H₂S en soufre à des températures supérieures au point de rosée du soufre, c'est-

à-dire à des températures supérieures à environ 180 °C, peut être réalisée au contact d'un catalyseur consistant en oxyde de titane (EP-A-0078690), en oxyde de titane renfermant un sulfate de métal alcalino-terreux (WO-A-8302068), en oxyde de titane renfermant de l'oxyde de nickel et éventuellement de l'oxyde d'aluminium (EP-A-0140045), en un oxyde du type oxyde de titane, oxyde de zirconium ou silice associé à un ou plusieurs composés de métaux de transition choisis parmi Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Mo, W, Co et Ni, de préférence Fe, et éventuellement à un ou plusieurs composés de métaux précieux choisis parmi Pd, Pt, Ir et Rh, de préférence Pd (FR-A-2511663), ou encore en une alumine stabilisée thermiquement et associée à un ou plusieurs composés de métaux de transition tels que précités, notamment Fe, et éventuellement à un ou plusieurs composés de métaux précieux choisis parmi Pd, Pt, Ir et Rh (FR-A-2540092).

L'oxydation de l'H₂S en soufre en opérant à des températures telles que le soufre formé se dépose sur le catalyseur peut être effectuée, quant à elle, au contact d'un catalyseur consistant, par exemple, en un ou plusieurs composés tels que sels, oxydes ou sulfures de métaux de transition, par exemple Fe, Cu, Cr, Mo, W, V, Co, Ni, Ag et Mn, en association avec un support de type alumine activée, bauxite, silice/alumine ou zéolithe (FR-A-2277877). On peut encore réaliser cette oxydation de l'H₂S avec dépôt de soufre sur le catalyseur au contact d'un catalyseur consistant en une phase catalytique choisie parmi les oxydes, sels ou sulfures des métaux V, Mo, W, Ni et Co associée à un support en charbon actif (demande de brevet français n° 9302996 du 16.03.1993).

Les catalyseurs tels que précités constitués d'une phase catalytique à base d'au moins un oxyde, sel ou sulfure d'un métal de transition associée à un support consistant en au moins un matériau choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, la silice, les zéolithes, les mélanges silice/alumine, les mélanges silice/oxyde de titane et le charbon actif, qui sont utilisés pour l'oxydation catalytique de l'H₂S en soufre, présentent encore certaines

insuffisances à l'usage prolongé. En particulier, les catalyseurs dont le support est à base d'alumine sont susceptibles d'évoluer dans le temps par sulfatation. En ce qui concerne les catalyseurs dont le support consiste en charbon actif, des précautions doivent être prises lors de leur mise en oeuvre pour éviter la combustion du support. De plus, pour ces divers catalyseurs, la phase catalytique imprégnant le support a tendance à migrer dans la maille du support, ce qui rend difficile voire même souvent impossible la récupération du métal de la phase catalytique dans le catalyseur usé. Enfin, les catalyseurs précités ont une conductibilité thermique médiocre, ce qui ne permet pas de réaliser un contrôle efficace de la température au sein des lits catalytiques les contenant par un échange thermique avec un fluide de refroidissement.

On a maintenant trouvé que l'on pouvait remédier aux inconvénients des catalyseurs du type mentionné plus haut utilisés pour l'oxydation catalytique de l' H_2S en soufre et ainsi obtenir un procédé conduisant à une sélectivité améliorée en soufre se maintenant d'une manière durable dans le temps, en constituant le support de ces catalyseurs en carbure de silicium.

Le support en carbure de silicium, contrairement à un support d'alumine, n'est pas sujet à la sulfatation et, à la différence d'un support en charbon actif, n'est pas combustible. De plus, on n'observe pas de migration de la phase catalytique dans la maille du support en carbure de silicium, ce qui rend possible la récupération des métaux de la phase catalytique lorsque le catalyseur est usé, une telle possibilité revêtant une importance particulière dans le cas où la phase catalytique renferme des substances nocives telles que des composés de nickel. Enfin, le support en carbure de silicium possède une bonne conductibilité thermique, ce qui notamment pour une utilisation du catalyseur en lits catalytiques refroidis permet d'obtenir un front de température plus plat au sein du lit catalytique et en conséquence une meilleure sélectivité en soufre.

L'invention a donc pour objet un procédé pour oxyder directement en soufre, par voie catalytique, l' H_2S contenu en faible concentration dans un gaz, ledit procédé étant du type dans lequel on fait passer ledit gaz renfermant H_2S avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{S}$ allant de 0,05 à 10, au contact d'un catalyseur d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre constitué d'une phase catalytiquement active associée à un support, ladite phase active renfermant au moins un métal se présentant sous la forme d'un composé de métal ou/et à l'état élémentaire, et il se caractérise en ce que ledit support consiste en carbure de silicium.

En particulier, la phase active associée au support en carbure de silicium pour constituer le catalyseur d'oxydation selon l'invention consiste avantageusement en au moins un métal de transition tel que nickel, cobalt, fer, cuivre, argent, manganèse, molybdène, chrome, titane, tungstène et vanadium, ledit métal se présentant sous la forme d'oxyde, de sulfure ou de sel ou/et à l'état élémentaire. Ladite phase active, comptée en poids de métal, représente le plus souvent 0,1 à 20 %, plus particulièrement 0,2 à 15 % et plus spécialement 0,2 à 7 % du poids du catalyseur d'oxydation. Le support en carbure de silicium constitue avantageusement au moins 40 % et plus particulièrement au moins 50 % du poids du catalyseur d'oxydation.

La surface spécifique du catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre peut varier assez largement selon les conditions de mise en oeuvre du procédé d'oxydation. Avantageusement, ladite surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'absorption d'azote à la température de l'azote liquide (norme NF X 11-621), peut représenter 2 m^2/g à 600 m^2/g et plus spécialement de 10 m^2/g à 300 m^2/g .

Le catalyseur d'oxydation peut être préparé en faisant appel aux diverses méthodes connues pour incorporer un ou plusieurs composés métalliques à un solide divisé constituant un support de catalyseur. En particulier, on peut opérer par imprégnation du support en carbure de

silicium, se présentant sous la forme de poudre, de pastilles, de granulés, d'extrudés ou autres formes d'agglomérés, au moyen d'une solution ou d'un sol, dans un solvant tel que l'eau, du ou des composés métalliques désirés, puis séchage du support imprégné et calcination du produit séché à des températures pouvant aller de 250 °C à 500 °C, en opérant ou non en atmosphère inerte. Le catalyseur calciné peut être soumis à un traitement de réduction sous hydrogène, par exemple entre 200°C et 500°C, pour faire passer à l'état élémentaire le métal du composé métallique présent dans sa phase active. On peut encore envisager de préparer le catalyseur en opérant de manière à insérer des atomes métalliques catalytiquement actifs tels que précités dans la maille cristalline du carbure de silicium.

Le carbure de silicium utilisé pour constituer le support du catalyseur d'oxydation de l'H₂S en soufre, peut consister en l'un quelconque des carbures de silicium connus sous réserve qu'il présente les caractéristiques requises de surface spécifique, à savoir une surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote, allant de 2 m²/g à 600 m²/g, plus spécialement de 10 m²/g à 300 m²/g.

En particulier, ledit carbure de silicium peut être préparé en faisant appel à l'une quelconque des techniques, qui sont décrites dans les citations EP-A-0313480 (correspondant à US-A-4914070), EP-A-0440569, EP-A-0511919, EP-A-0543751 et EP-A-0543752.

Le gaz renfermant de l'oxygène libre utilisé pour l'oxydation, en soufre, de l'H₂S contenu dans le gaz à traiter est généralement de l'air, bien qu'il soit possible d'employer de l'oxygène pur, de l'air enrichi en oxygène ou encore des mélanges, en proportions variées, d'oxygène et d'un gaz inerte autre que l'azote.

Le gaz renfermant de l'oxygène libre et le gaz à traiter renfermant de l'H₂S peuvent être amenés séparément au contact du catalyseur d'oxydation. Toutefois, en vue d'obtenir un milieu réactionnel gazeux très homogène lors du contact avec le catalyseur, il est préférable de mélanger

tout d'abord le gaz à traiter renfermant l' H_2S avec le gaz renfermant de l'oxygène libre et d'amener le mélange ainsi réalisé au contact du catalyseur d'oxydation.

5 Comme indiqué plus haut, le gaz renfermant de l'oxygène libre est utilisé en quantité propre à fournir un rapport molaire $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{S}$ allant de 0,05 à 10, plus particulièrement de 0,1 à 7 et tout spécialement de 0,2 à 4 dans le milieu réactionnel arrivant au contact du catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre.

10 Les temps de contact du milieu réactionnel gazeux avec le catalyseur d'oxydation peuvent aller de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de 1 seconde à 12 secondes, ces valeurs étant données dans les conditions normales de pression et de température.

15 Le procédé d'oxydation catalytique de l' H_2S en soufre selon l'invention peut être mis en oeuvre à des températures supérieures au point de rosée du soufre formé au cours de la réaction d'oxydation de l' H_2S , ledit soufre étant alors présent sous la forme de vapeur dans le milieu réactionnel
20 qui se trouve au contact du catalyseur et que l'on recueille à la sortie de la zone d'oxydation catalytique. On peut encore mettre en oeuvre le procédé d'oxydation selon l'invention en opérant à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé au cours de la réaction
25 d'oxydation, ledit soufre se déposant alors sur le catalyseur et l'effluent gazeux recueilli à la sortie de la zone d'oxydation étant substantiellement exempt de soufre. Avantagusement, on peut choisir les températures de mise en oeuvre du procédé selon l'invention entre 30 °C et 1000 °C.
30 Pour une mise en oeuvre du procédé à des températures supérieures au point de rosée du soufre formé, on choisit des températures comprises entre 180 °C et 1000 °C et plus spécialement entre 200 °C et 900 °C. Pour une mise en oeuvre du procédé à des températures inférieures au point de rosée
35 du soufre formé, on choisit des températures dans l'intervalle 30 °C à 180 °C et plus particulièrement dans l'intervalle 80 °C à 160 °C, qui encadre le domaine de solidification du soufre aux alentours de 120 °C.

Préalablement à la phase de mise en oeuvre de la réaction d'oxydation, le catalyseur d'oxydation selon l'invention et en particulier le catalyseur d'oxydation dont la phase active renferme du nickel, peut subir une
5 activation par mise en contact dudit catalyseur avec du soufre élémentaire, en quantité représentant un léger excès, par exemple excès pouvant aller jusqu'à 300 % molaire, par rapport à la quantité stoechiométrique correspondant à une sulfuration maximale du métal de la phase active du
10 catalyseur, ladite mise en contact étant réalisée sous atmosphère inerte, par exemple atmosphère d'hélium ou d'argon, à des températures comprises entre 250°C et 400°C et pendant une durée suffisante, le plus souvent entre 1 heure et 4 heures, pour obtenir une sulfuration maximale du
15 métal de la phase active du catalyseur.

Le catalyseur selon l'invention, notamment catalyseur au nickel, activé initialement comme indiqué ci-dessus, permet d'obtenir un taux de conversion de l'H₂S en soufre égal à 100 % dès le démarrage de l'oxydation de l'H₂S
20 par l'oxygène du gaz renfermant de l'oxygène libre.

Le catalyseur selon l'invention et tout particulièrement le catalyseur au nickel, peut encore faire l'objet d'une activation initiale équivalente à l'activation au soufre élémentaire décrite plus haut, par mise en contact
25 dudit catalyseur avec un mélange gazeux d'H₂S et d'un gaz inerte, en opérant à des températures comprises entre 250°C et 400°C pendant une durée suffisante, en général comprise entre 1 heure et 15 heures, pour réaliser une sulfuration maximale du métal de la phase active du catalyseur, ledit
30 mélange gazeux pouvant renfermer notamment entre 0,2 % et 30 % ou plus d'H₂S en volume. En particulier, le mélange gazeux renfermant H₂S, utilisé pour l'activation initiale du catalyseur d'oxydation, peut être constitué du gaz à traiter, lorsque ce dernier ne renferme pas, outre H₂S, de
35 composantes susceptibles de réagir, aux températures d'activation, avec la phase active du catalyseur.

Le gaz renfermant de l'H₂S en faible concentration, que l'on traite par le procédé selon l'invention, peut avoir

des origines diverses. En particulier, un tel gaz peut être un gaz naturel à faible teneur en H_2S ou encore un gaz provenant de la gazéification du charbon ou des huiles lourdes, voire même un gaz résultant de l'hydrogénation d'un gaz résiduaire, par exemple un gaz résiduaire d'usine à soufre, renfermant des composés soufrés tels que SO_2 , mercaptans, COS , CS_2 convertibles en H_2S sous l'action de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau, ou bien encore un gaz résultant du traitement, au contact d'un catalyseur CLAUS susceptible de promouvoir la réaction de formation de soufre entre H_2S et SO_2 , d'un effluent gazeux renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire $H_2S : SO_2$ supérieur à 2 : 1 et tel que ledit gaz résultant contienne surtout H_2S et pas ou très peu de SO_2 comme composés soufrés. Le procédé selon l'invention peut s'appliquer au traitement de gaz renfermant H_2S en concentration comprise entre 0,001 % et 25 % en volume et plus spécialement allant de 0,01 % à 20 % en volume. Le gaz à traiter peut encore renfermer des composés organiques du soufre tels que mercaptans, COS , CS_2 , en concentration globale pouvant aller jusqu'à environ 1 % en volume. On pourrait, en utilisant le procédé selon l'invention, traiter des gaz renfermant H_2S en concentration supérieure à 25 % en volume, toutefois dans ce cas on utilise de préférence les procédés conventionnels de production de soufre comportant une étape de réaction thermique.

Le gaz renfermant H_2S , que l'on soumet à l'oxydation au contact du catalyseur à support de carbure de silicium, peut être exempt d'eau ou substantiellement exempt d'eau ou au contraire renfermer une quantité d'eau plus ou moins grande. Ainsi, on peut traiter selon l'invention un gaz renfermant H_2S qui a une teneur en eau pouvant aller de 0 % à environ 50 % en volume. Avantageusement, lorsque la réaction d'oxydation du gaz renfermant H_2S , au contact d'un catalyseur selon l'invention, tout particulièrement catalyseur au nickel, à support de carbure de silicium, est mise en oeuvre à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé par l'oxydation et plus

particulièrement à des températures inférieures au point de fusion du soufre, la présence, dans le gaz à traiter renfermant H_2S , d'une quantité d'eau allant de 10 % à 50 % en volume et plus spécialement de 15 % à 30 % en volume permet d'augmenter substantiellement la durée pendant laquelle l'efficacité du catalyseur se maintient à un niveau optimal.

Lorsque l'on met en oeuvre le procédé selon l'invention aux températures comprises entre 180 °C et 1000 °C et plus particulièrement entre 200 °C et 900 °C, la mise en contact du gaz à traiter avec le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium peut être réalisée dans une zone unique d'oxydation renfermant le catalyseur d'oxydation, surtout lorsque la teneur en H_2S du gaz à traiter n'est pas supérieure à 5 % en volume environ, ou bien dans une pluralité de zones d'oxydation disposées en série renfermant chacune le catalyseur d'oxydation, surtout lorsque la teneur en H_2S du gaz à traiter est supérieure à 5 % en volume environ, ladite zone unique d'oxydation ou chacune des zones de la pluralité de zones d'oxydation opérant à des températures comprises dans les intervalles précités. Chacune des zones d'oxydation travaille dans le domaine de températures correspondant à une sélectivité sensiblement optimale du catalyseur pour la formation de soufre.

A la sortie de la zone unique d'oxydation ou de chacune des zones de la pluralité de zones d'oxydation en série, on recueille un effluent gazeux chargé de soufre vapeur, lequel effluent gazeux, avant tout traitement subséquent d'élimination de l' H_2S , est amené à passer dans une zone de séparation du soufre dans laquelle il est débarrassé de la plus grande partie du soufre qu'il contient par condensation. Lorsque le gaz renfermant H_2S est traité par passage dans une pluralité de zones d'oxydation en série renfermant le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium, on oxyde en soufre dans chacune desdites zones seulement une fraction de l' H_2S contenu dans le gaz à traiter, en injectant dans la zone concernée, de préférence

en mélange avec ledit gaz amené à cette zone, la quantité appropriée du gaz renfermant de l'oxygène libre pour réaliser cette oxydation en soufre. La quantité d'H₂S soumise à l'oxydation en soufre dans chacune des zones, qui
5 représente une fraction de la quantité totale d'H₂S dans le gaz à traiter, est comprise avantageusement entre 2 % et 5 % en volume du gaz à traiter et le nombre de zones catalytiques d'oxydation est choisi pour que le gaz à traiter arrivant à la zone catalytique finale renferme au
10 plus 5 % d'H₂S en volume.

Si besoin est, l'effluent gazeux, que l'on recueille en sortie de la zone unique d'oxydation ou en sortie de la zone finale de la pluralité de zones d'oxydation en série, dans la mise en oeuvre aux températures supérieures au point
15 de rosée du soufre formé, peut être soumis à un traitement complémentaire de purification après séparation du soufre qu'il contient éventuellement, ledit traitement dépendant de la nature des composés soufrés gazeux restant dans l'effluent.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention aux températures supérieures au point de rosée du soufre formé peut constituer, en particulier, l'étape d'oxydation de l'H₂S des procédés d'élimination de composés soufrés
20 contenus dans un gaz résiduaire décrits dans les citations FR-A-2589141 et FR-A-2589082 ou l'étape d'oxydation de l'H₂S du procédé de traitement de gaz acide décrit dans la citation FR-A-2589140. Ladite mise en oeuvre peut également former l'étape d'oxydation de l'H₂S en soufre en
25 stoechiométrie CLAUS utilisée dans les procédés du type décrit dans la citation FR-A-2511663 ou la citation FR-A-2540092, lesquels procédés consistent à mettre en contact un gaz ayant une teneur en H₂S inférieure à 25 % en volume, en opérant à température élevée, c'est-à-dire entre 200°C et 1000°C et plus particulièrement entre 350°C et 900°C, et en
30 présence d'un catalyseur d'oxydation de l'H₂S, avec une quantité contrôlée d'un gaz renfermant de l'oxygène libre pour former un effluent gazeux contenant H₂S et SO₂ dans un rapport molaire H₂S:SO₂ sensiblement égal à 2:1 ainsi qu'une

certaine proportion de soufre, puis à amener ledit effluent gazeux, après refroidissement et éventuellement séparation du soufre qu'il contient, au contact d'un catalyseur CLAUS pour former une nouvelle quantité de soufre, ledit catalyseur CLAUS étant disposé dans un convertisseur catalytique unique ou dans une pluralité de convertisseurs catalytiques, par exemple deux ou trois, en série.

Lorsque l'on met en oeuvre le procédé selon l'invention à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé au cours de la réaction d'oxydation de l'H₂S, c'est-à-dire aux températures dans l'intervalle 30 °C à 180 °C et plus particulièrement dans l'intervalle 80 °C à 160 °C, la mise en contact du gaz à traiter, qui dans cette forme de mise en oeuvre renferme de préférence moins de 5 % d'H₂S en volume et tout particulièrement moins de 2 % d'H₂S en volume, avec le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium conduit à la formation de soufre qui se dépose sur le catalyseur.

Si la concentration en H₂S ou/et la température du gaz à traiter renfermant H₂S amené au contact du catalyseur d'oxydation, sont telles que, du fait de la forte exothermicité de la réaction $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, la température du milieu réactionnel, à l'issue de l'oxydation, est susceptible de dépasser la limite de température au-delà de laquelle la réaction ne présente plus la sélectivité recherchée, on évacue les calories dégagées par ladite réaction en soumettant le catalyseur à un refroidissement, par toute méthode connue. On peut par exemple, réaliser ce refroidissement à l'aide d'un fluide froid circulant en échange indirect de chaleur avec ledit catalyseur au sein de ce dernier. On peut encore opérer en plaçant le catalyseur dans un réacteur tubulaire constitué de tubes disposés dans une calandre avec, par exemple, le catalyseur présent dans les tubes et un fluide froid circulant entre les tubes côté calandre. On peut également effectuer l'oxydation catalytique dans un réacteur à plusieurs étages de catalyseur avec refroidissement du milieu réactionnel entre les étages successifs par échange indirect de chaleur avec

un fluide froid, l'échange de chaleur ayant lieu à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur d'oxydation.

Si le gaz à traiter renferme en plus d' H_2S une quantité importante d'eau, par exemple supérieure à 10 % en volume, les températures d'oxydation de l' H_2S en soufre inférieures au point de rosée du soufre formé lors de l'oxydation sont choisies de préférence pour être supérieures au point de rosée de l'eau contenue dans le gaz à traiter.

Au cours de l'oxydation de l' H_2S en soufre aux températures inférieures au point de rosée du soufre formé, le catalyseur d'oxydation se charge progressivement en soufre. Périodiquement, on procède à la régénération du catalyseur chargé de soufre par balayage dudit catalyseur à l'aide d'un gaz non oxydant en opérant à des températures comprises entre 200 °C et 500 °C et de préférence entre 230 °C et 450 °C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, puis on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à une température inférieure au point de rosée du soufre pour une nouvelle mise en oeuvre de la réaction d'oxydation, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz ayant une température appropriée inférieure à 180 °C.

Le gaz de balayage, utilisé pour la régénération du catalyseur chargé de soufre, peut être tel que méthane, azote, CO_2 ou mélanges de tels gaz ou peut encore consister en une fraction du courant gazeux issu de l'étape d'oxydation ou en une fraction du gaz à traiter. Le gaz de balayage utilisé pour la régénération précitée peut éventuellement contenir une certaine proportion d'un composé réducteur gazeux tel que, par exemple, H_2 , CO , ou H_2S , au moins au cours de la phase finale de la régénération, c'est-à-dire après la vaporisation de la plus grande partie du soufre déposé sur le catalyseur d'oxydation.

La mise en oeuvre de la réaction d'oxydation selon l'invention aux températures inférieures au point de rosée du soufre formé, peut être réalisée dans une zone unique d'oxydation renfermant le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium, qui opère alternativement en phase

d'oxydation et en phase de régénération/refroidissement. Une telle mise en oeuvre est retenue lorsque le gaz à traiter renferme peu d'H₂S et que, de ce fait, la régénération du catalyseur est peu fréquente. Avantageusement, la mise en
5 oeuvre de la réaction catalytique est réalisée dans une pluralité de zones d'oxydation renfermant chacune le catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium, qui opèrent de telle sorte que l'une au moins desdites zones opère en phase de régénération/refroidissement, tandis que
10 les autres zones sont en phase d'oxydation catalytique. On peut encore opérer en ayant une ou plusieurs zones en phase de réaction d'oxydation, au moins une zone en phase de régénération et au moins une zone en phase de refroidissement.

15 Le gaz utilisé pour la régénération du catalyseur d'oxydation circule de préférence en circuit fermé à partir d'une zone de chauffage, en passant successivement par la zone catalytique en cours de régénération et une zone de refroidissement, dans laquelle la majeure partie du soufre
20 présent dans ledit gaz est séparée par condensation, pour revenir à la zone de chauffage. Bien entendu, le gaz de régénération peut également circuler en circuit ouvert.

Le gaz utilisé pour le refroidissement du catalyseur d'oxydation régénéré est du même type que celui employé pour
25 la régénération du catalyseur chargé de soufre. Ledit gaz peut éventuellement contenir de l'oxygène dans une proportion inférieure ou égale à celle utilisée en phase d'oxydation catalytique. Les circuits de gaz de régénération et de gaz de refroidissement peuvent être indépendants l'un
30 de l'autre. Toutefois, selon un mode de réalisation, le circuit de gaz de régénération, défini plus haut, peut également comporter une dérivation reliant la sortie de sa zone de refroidissement à l'entrée de la zone en cours de régénération en bissant sa zone de chauffage, ce qui
35 permet de court-circuiter ladite zone de chauffage et ainsi d'utiliser le gaz de régénération comme gaz de refroidissement.

Le mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention d'oxydation de l' H_2S en soufre, aux températures inférieures au point de rosée du soufre formé lors de l'oxydation, peut avantageusement constituer l'étape d'oxydation catalytique de l' H_2S qui fait suite à l'étape de réaction CLAUD à température inférieure à 180 °C dans le procédé de désulfuration de gaz contenant de l' H_2S décrit dans la citation FR-A-2277877.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

EXEMPLE 1

On traitait un gaz constitué, en volume, de 1 % d' H_2S , 5 % d' H_2O et 94 % de CO_2 en opérant à des températures supérieures au point de rosée du soufre formé, avec utilisation d'un catalyseur consistant en un support de carbure de silicium imprégné d'un composé du fer et d'un composé du chrome et renfermant, comptés en poids de métal par rapport au poids du catalyseur, 3,2 % de fer et 0,35 % de chrome.

La préparation du catalyseur était réalisée comme suit. On imprégnait tout d'abord des grains de carbure de silicium, ayant une granulométrie comprise entre 0,8 mm et 1 mm et une surface spécifique BET de 78 m^2/g , au moyen d'une solution d'un composé du fer et d'un composé du chrome en concentrations propres à fournir les quantités désirées de fer et de chrome dans le catalyseur résultant. Le produit imprégné obtenu était séché à température ambiante pendant 40 heures, puis à 120 °C pendant 50 heures et ensuite soumis à une calcination à 500 °C pendant 20 heures pour produire le catalyseur.

Le catalyseur obtenu renfermait, comme indiqué plus haut, 3,2 % en poids de fer et 0,35 % en poids de chrome et présentait une surface spécifique BET égale à 77 m^2/g .

Le traitement du gaz renfermant H_2S était effectué dans un réacteur catalytique à lit fixe renfermant 1,1 m^3 de catalyseur, ledit réacteur étant muni, d'une part, d'un conduit d'amenée du gaz à traiter et, d'autre part, d'un conduit d'évacuation des gaz formant sortie du réacteur. Le

conduit d'amenée des gaz comportait un piquage pour l'injection d'air à titre de gaz renfermant de l'oxygène libre et était en outre équipé d'un échangeur indirect de chaleur fonctionnant en réchauffeur, monté entre le piquage d'injection d'air et l'entrée du réacteur. Le conduit de sortie des gaz était équipé d'un condenseur à soufre refroidi par circulation de vapeur d'eau. Le passage des gaz de l'entrée à la sortie du réacteur se faisait à travers le lit de catalyseur.

Le gaz à traiter, introduit par le conduit d'amenée des gaz avec un débit de 1000 Nm³/h et une température de 40 °C, recevait, par le piquage, une addition d'air correspondant à un débit de 29 Nm³/h, cet air étant injecté à température ambiante. Le mélange de gaz à traiter et d'air, dans lequel le rapport molaire O₂ : H₂S était égal à 0,6, était amené à une température de 180 °C, par passage dans le réchauffeur, puis injecté dans le réacteur à cette température. Le temps de contact dudit mélange avec le catalyseur contenu dans le réacteur était égal à 4 secondes. L'effluent gazeux sortant du réacteur, par le conduit d'évacuation des gaz, ne renfermait plus d'oxygène libre, ni d'H₂S et possédait une température de 240 °C. Cet effluent était refroidi à environ 130 °C dans le condenseur pour en séparer le soufre qu'il contenait.

La conversion de l'H₂S était totale et la sélectivité en soufre était égale à 92 %.

EXEMPLE 2

On traitait un effluent gazeux résiduaire renfermant, en volume, 0,8 % d'H₂S comme seul composé soufré et obtenu par hydrogénation/hydrolyse d'un gaz résiduaire d'une usine à soufre CLAUS dans laquelle on traitait un gaz acide renfermant 70 % d'H₂S en volume.

Le traitement dudit effluent gazeux était réalisé à température inférieure au point de rosée du soufre formé par l'oxydation dudit H₂S et en faisant appel à un catalyseur consistant en carbure de silicium imprégné d'un composé de nickel et renfermant, en poids, 4 % de nickel, ledit catalyseur ayant une surface spécifique BET de 220 m²/g.

Ledit catalyseur était obtenu par imprégnation de grains de carbure de silicium microporeux à l'aide d'une quantité appropriée d'acétate de nickel en solution aqueuse, puis séchage à 100 °C du produit imprégné et enfin calcination du produit séché à 300 °C pendant 3 heures. Les grains de carbure de silicium, d'un diamètre moyen de 1 mm, présentait une surface spécifique BET de 240 m²/g.

On opérait dans une installation constituée de deux réacteurs d'oxydation catalytique montés en parallèle, chaque réacteur présentant une entrée et une sortie séparées par un lit fixe du catalyseur précité. Lesdits réacteurs étaient agencés, en outre, de telle sorte qu'alternativement, par l'intermédiaire de vannes commutables par une horloge, l'un des réacteurs opérait en phase de réaction, c'est-à-dire avait son entrée reliée à un conduit d'amenée des gaz, sur lequel était monté un échangeur indirect de chaleur et, en aval de l'échangeur, un piquage d'injection d'air, et sa sortie connectée à un conduit d'évacuation des gaz, et l'autre réacteur opérait en phase de régénération/refroidissement, c'est-à-dire était disposé dans un circuit de régénération/refroidissement équipé de moyens pour assurer la circulation d'un gaz de balayage à travers le réacteur d'oxydation depuis un réchauffeur jusqu'à un condenseur à soufre et retour audit réchauffeur et pour faire circuler ensuite un gaz froid, de même composition que le gaz de régénération, à travers le réacteur ayant subi la régénération.

L'effluent gazeux à traiter arrivait par le conduit d'amenée des gaz avec un débit égal à 940 kmoles/h et était porté à une température de 90 °C dans l'échangeur monté sur ledit conduit, puis il était additionné, par le piquage, de 44 kmoles/h d'air ambiant. Le mélange obtenu pénétrait dans le réacteur en phase d'oxydation avec une température sensiblement égale à 90 °C. Le temps de contact du mélange gazeux, passant dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, avec la couche de catalyseur contenue dans ledit réacteur était égal à 10 secondes. Le taux de conversion de l'H₂S, dans le réacteur en phase de réaction

d'oxydation, était égal à 100 %. A la sortie dudit réacteur, on évacuait un courant gazeux ayant une température d'environ 140 °C et renfermant 160 vpm de SO₂, ledit courant gazeux étant acheminé vers un incinérateur avant son rejet à l'atmosphère.

Dans le réacteur opérant en phase de régénération/refroidissement, on injectait un gaz de balayage aux fins de régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre, ledit gaz de balayage consistant en azote et étant injecté dans ledit réacteur avec une température comprise entre 250 °C et 350 °C et un débit égal à 10 000 Nm³/h. A l'issue de la phase de régénération du catalyseur, la température du gaz de balayage était abaissée à environ 125 °C et l'on poursuivait le balayage avec le gaz de balayage refroidi jusqu'à ce que le lit de catalyseur régénéré atteigne sensiblement ladite température. A la régénération sous azote, on récupère la totalité du soufre déposé sur le catalyseur.

Les réacteurs d'oxydation opéraient alternativement pendant 30 heures en phase de réaction et pendant 30 heures, dont 10 heures de refroidissement, en phase de régénération/refroidissement.

L'usine à soufre, incorporant le procédé selon l'invention pour traiter les gaz résiduaux produits par ladite usine et hydrogénés préalablement au traitement selon l'invention, avait un rendement global en soufre de 99,9 % sur une période de plusieurs mois.

EXEMPLE 3

On traitait un gaz acide pauvre en H₂S, ledit gaz étant constitué, en volume, de 95,5 % de CO₂, 4 % d'H₂O et 0,5 % d'H₂S.

Le traitement dudit gaz acide était réalisé à température inférieure au point de rosée du soufre produit par l'oxydation de l'H₂S de ce gaz acide en opérant dans une installation similaire à celle utilisée dans l'exemple 2 et en faisant appel à un catalyseur consistant en carbure de silicium, renfermant en poids 4 % de nickel et présentant une surface spécifique BET égale à 210 m²/g. Ce catalyseur

était préparé comme décrit dans l'exemple 2 et après sa calcination il était soumis à une réduction sous un courant d'hydrogène à 400°C pendant 10 heures.

Le gaz acide pauvre à traiter arrivait par le conduit d'amenée des gaz avec un débit égal à 2241 Nm³/h et une température d'environ 30 °C et était porté à une température de 80 °C dans l'échangeur monté sur ledit conduit, puis il était additionné, par le piquage, de 89,6 Nm³/h d'air porté à 80 °C. Le mélange obtenu pénétrait dans le réacteur en phase d'oxydation avec une température sensiblement égale à 80 °C. Le temps de contact du mélange gazeux, passant dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, avec la couche de catalyseur contenue dans ledit réacteur était égal à 10 secondes. Le taux de conversion de l'H₂S, dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, était égal à 100 %. A la sortie dudit réacteur, on évacuait un courant gazeux ayant une température d'environ 105 °C et renfermant moins de 100 vpm de SO₂, ledit courant gazeux étant acheminé vers un incinérateur avant son rejet à l'atmosphère.

Dans le réacteur opérant en phase de régénération/refroidissement, on injectait un gaz de balayage consistant en azote aux fins de régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre, puis de refroidissement du catalyseur régénéré, en opérant comme indiqué dans l'exemple 2. A la régénération sous azote, on récupère la totalité du soufre déposé sur le catalyseur.

Les réacteurs d'oxydation opéraient alternativement pendant 30 heures en phase de réaction et pendant 30 heures, dont 10 heures de refroidissement, en phase de régénération/refroidissement.

EXEMPLE 4

On traitait un gaz acide renfermant, en volume, 20 % d'H₂S, 8 % d'eau et 72 % de CO₂ par un procédé comportant une étape d'oxydation catalytique en stoechiométrie CLAUS suivie d'une étape de réaction CLAUS réalisée en deux stades successifs, le premier au-dessus du point de rosée du soufre formé et le second en-dessous dudit point de rosée.

On opérait dans une installation comportant les éléments suivants :

5 - un réacteur d'oxydation à lit fixe renfermant un catalyseur d'oxydation suivant l'invention, ledit réacteur étant muni d'un conduit d'amenée du mélange de gaz acide et d'air et d'un conduit d'évacuation de l'effluent de l'oxydation ;

10 - un échangeur indirect de chaleur gaz/gaz dont l'un des circuits d'échange est monté en série sur le conduit d'amenée du mélange de gaz acide et d'air et l'autre circuit d'échange est en série avec le conduit d'évacuation de l'effluent de l'oxydation ;

15 - un convertisseur catalytique primaire à lit fixe, qui renferme un catalyseur CLAUS sous la forme d'extrudés de 3 mm de diamètre consistant en oxyde de titane renfermant 10 % en poids de sulfate de calcium, et dont l'entrée est connectée au conduit d'évacuation de l'effluent d'oxydation à travers le circuit d'échange convenable de l'échangeur de chaleur ;

20 - une batterie de conversion catalytique comprenant deux convertisseurs catalytiques secondaires et un condenseur à soufre refroidi à la vapeur d'eau, dans laquelle, d'une part, chacun desdits convertisseurs secondaires renferme un catalyseur CLAUS consistant en une alumine activée sous la forme de billes de 4 à 6 mm de diamètre et, d'autre part, les convertisseurs secondaires et le condenseur à soufre sont disposés de telle sorte que la sortie du convertisseur primaire soit commutable
25 alternativement à l'entrée de l'un ou l'autre desdits convertisseurs secondaires et que ces derniers soient reliés
30 en série à travers le condenseur à soufre ; et

 - un incinérateur catalytique dont l'entrée est connectée à la sortie de la batterie de conversion catalytique et la sortie à une cheminée ouverte à
35 l'atmosphère, cet incinérateur utilisant un catalyseur consistant en une silice imprégnée de sulfate de fer et d'oxyde de palladium.

Le catalyseur d'oxydation utilisé dans l'étape d'oxydation en stoechiométrie CLAUS consistait en un support de carbure de silicium imprégné d'un composé du fer et renfermant 4,6 % en poids de fer par rapport au poids total du catalyseur.

La préparation du catalyseur était réalisée comme suit. On imprégnait tout d'abord des grains de carbure de silicium, ayant une granulométrie comprise entre 0,8 mm et 1 mm et une surface spécifique BET de 78 m²/g, au moyen d'une solution aqueuse de sulfate de fer en concentration propre à fournir la quantité désirée de fer dans le catalyseur résultant. Le produit imprégné obtenu était séché et calciné comme indiqué dans l'exemple 1.

Le catalyseur obtenu renfermait, comme indiqué plus haut, 4,6 % en poids de fer et présentait une surface spécifique BET égale à 76 m²/g.

Le gaz acide arrivant avec un débit de 1000 Nm³/h (conditions standards), était additionné de 285,6 Nm³/heure d'air, et le mélange gazeux obtenu était préchauffé à une température de 200°C, par passage dans l'échangeur de chaleur, puis injecté dans le réacteur d'oxydation. Le temps de contact entre le mélange gazeux et le catalyseur d'oxydation était égal à 2 secondes (conditions standards) et la température au sein du lit catalytique s'élevait jusqu'à 800°C.

L'effluent du réacteur d'oxydation renfermait H₂S et SO₂ dans un rapport molaire H₂S:SO₂ égal à 2:1, ainsi que 6 v.p.m. d'oxygène libre et une quantité de soufre vapeur correspondant à un taux de conversion de l'H₂S en soufre égal à 59 %.

Cet effluent était refroidi à 150°C dans l'échangeur de chaleur pour condenser le soufre qu'il contient et utiliser une partie des calories dudit effluent pour le préchauffage du mélange de gaz acide et d'air. L'effluent refroidi était ensuite réchauffé à 250°C et envoyé dans le convertisseur catalytique CLAUS primaire. Le temps de contact entre le catalyseur à base d'oxyde de titane et l'effluent gazeux dans ledit convertisseur était égal à

environ 3 secondes et la température au sein du lit catalytique était de 300°C.

Le mélange réactionnel renfermant H₂S, SO₂ et du soufre vapeur, issu du convertisseur CLAUS primaire était amené à traverser le convertisseur en phase "régénération" de la batterie de conversion catalytique pour réaliser un balayage du catalyseur chargé de soufre contenu dans ce convertisseur, ledit balayage étant réalisé à une température d'environ 300°C avec un temps de contact gaz/catalyseur d'environ 6 secondes. Le gaz chargé de soufre provenant du convertisseur en cours de régénération traversait alors le condenseur à soufre refroidi à la vapeur d'eau, dans lequel ledit gaz était refroidi à une température de 150°C environ et débarrassé du soufre qu'il contenait par condensation. Le gaz refroidi résultant, qui renfermait H₂S et SO₂ ainsi qu'une très faible quantité de soufre vapeur, était amené à passer dans le convertisseur catalytique en phase "réaction CLAUS" de la batterie de conversion catalytique fonctionnant à une température de 150°C, avec un temps de contact gaz/catalyseur égal à 6 secondes environ, pour former du soufre par réaction entre H₂S et SO₂, ledit soufre se déposant sur le catalyseur.

Les gaz résiduels s'échappant du convertisseur en phase "réaction CLAUS", étaient amenés à l'incinération catalytique et les fumées résultant de l'incinération, qui renfermaient SO₂ en très faible concentration comme seul composé du soufre, étaient rejetées à l'atmosphère par la cheminée.

Les gaz résiduels sortant de la batterie de conversion catalytique ne renfermait plus que 800 v.p.m. de soufre total, à savoir H₂S, SO₂, soufre vapeur et/ou vésiculaire, ce qui correspond à un rendement global de conversion de l'H₂S en soufre égal à 99,6 %.

Après une durée de fonctionnement de 800 heures, dans les conditions précitées, l'effluent du réacteur d'oxydation catalytique en stoechiométrie CLAUS renfermait H₂S et SO₂ dans un rapport molaire H₂S:SO₂ égal à 2,02 et une quantité de soufre vapeur correspondant à un taux de

conversion de l' H_2S égal à 56 %, le rendement global de conversion de l' H_2S en soufre étant alors de 99,4 %.

EXEMPLE 5 :

On traitait un gaz constitué, en volume, de 1 %
5 d' H_2S , 5 % d' H_2O et 94 % de CO_2 en opérant à des températures supérieures au point de rosée du soufre formé, avec utilisation d'un catalyseur consistant en un support de carbure de silicium imprégné d'un composé de fer et d'un composé du chrome et renfermant, comptés en poids de métal
10 par rapport au poids du catalyseur, 3,2 % de fer et 0,35 % de chrome, ledit catalyseur étant activé par une sulfuration directe.

La préparation du catalyseur était réalisée comme suit. On imprégnait tout d'abord des grains de carbure de
15 silicium, ayant une granulométrie comprise entre 0,8 mm et 1 mm et une surface spécifique BET de $78 \text{ m}^2/\text{g}$, au moyen d'une solution d'un composé du fer et d'un composé du chrome en concentrations propres à fournir les quantités désirées de fer et de chrome dans le catalyseur résultant. Le produit
20 imprégné obtenu était séché à température ambiante pendant 40 heures, puis à 120°C pendant 50 heures et ensuite soumis à une calcination à 500°C pendant 20 heures. Le produit calciné obtenu, renfermant les éléments fer et chrome sous la forme d'oxyde supportés sur le carbure de silicium, était
25 ensuite traité soit à l'aide d' H_2S dilué à la concentration de 1 % en volume dans un flux d'hélium soit par du soufre solide mélangé mécaniquement au catalyseur, la quantité de soufre représentant 6,2 % du poids dudit catalyseur. Ledit traitement était mis en oeuvre à 300°C pendant deux heures,
30 afin d'amener les métaux fer et chrome sous la forme de sulfure constituant la phase active du catalyseur.

Le catalyseur sulfuré obtenu renfermait comme indiqué plus haut, 3,2 % en poids de fer et 0,35 % en poids de chrome et présentait une surface spécifique BET égale à
35 $76 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le traitement du gaz renfermant H_2S était effectué en utilisant le catalyseur sulfuré, en opérant comme indiqué dans l'exemple 1.

La conversion de l' H_2S était totale dès le début du traitement du gaz renfermant H_2S et la sélectivité en soufre était égale à 93 %.

EXEMPLE 6

5 On traitait un gaz acide pauvre en H_2S , ledit gaz étant constitué, en volume, de 95,5 % de CO_2 , 4 % d' H_2O et 0,5 % d' H_2S .

Le traitement dudit gaz acide était réalisé à 100°C, température inférieure au point de rosée du soufre produit
10 par l'oxydation de l' H_2S de ce gaz acide, en opérant dans une installation similaire à celle utilisée dans l'exemple 2 et en faisant appel à un catalyseur consistant en carbure de silicium, renfermant en poids 4 % de nickel et présentant une surface spécifique BET égale à 210 m^2/g . Ce catalyseur
15 était préparé comme décrit dans l'exemple 2 et après sa calcination il était soumis à une réduction sous un courant d'hydrogène à 400°C pendant 10 heures.

Le gaz acide pauvre à traiter arrivait par le conduit d'amenée des gaz avec un débit égal à 2241 Nm^3/h et
20 une température d'environ 30 °C et était porté à une température de 80 °C dans l'échangeur monté sur ledit conduit, puis il était mélangé, par le piquage, avec 89,6 Nm^3/h d'air et 1000 Nm^3/h d'un gaz inerte chargé de 55 % en volume de vapeur d'eau et porté à 100°C. La quantité de
25 vapeur d'eau contenue dans le mélange final était d'environ 20 % en volume. Le mélange obtenu pénétrait dans le réacteur en phase d'oxydation avec une température de 86°C. Le temps de contact du mélange gazeux, passant dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, avec la couche de catalyseur
30 contenue dans ledit réacteur était égal à 10 secondes. Le taux de conversion de l' H_2S , dans le réacteur en phase de réaction d'oxydation, était égal à 100 %. A la sortie dudit réacteur, on évacuait un courant gazeux ayant une température d'environ 110°C et renfermant moins de 100 vpm
35 de SO_2 , lequel courant gazeux était acheminé vers un incinérateur avant son rejet à l'atmosphère.

Dans le réacteur opérant en phase de régénération/refroidissement, on injectait un gaz de

balayage consistant en azote aux fins de régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre, puis de refroidissement du catalyseur régénéré, en opérant comme indiqué dans l'exemple 2. A la régénération sous azote, on
5 récupère la totalité du soufre déposé sur le catalyseur.

La présence de la quantité précitée de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel et plus généralement d'une quantité comprise entre 10 % et 50 % et notamment située entre 15 % et 30 % en volume, permet de prolonger
10 substantiellement dans le temps le maintien de l'activité désulfurante optimale du catalyseur. La vapeur d'eau joue le rôle de dispersant du soufre déposé sur le catalyseur et préserve ainsi l'accès des réactifs aux sites actifs du catalyseur.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour oxyder en soufre, par voie catalytique, l'H₂S contenu en faible concentration dans un gaz, lequel procédé est du type dans lequel on fait passer ledit gaz renfermant H₂S avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire O₂ : H₂S allant de 0,05 à 10, au contact d'un catalyseur d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre constitué d'une phase catalytiquement active associée à un support, ladite phase active renfermant au moins un métal se présentant sous la forme d'un composé de métal ou/et à l'état élémentaire, et il se caractérise en ce que ledit support consiste en carbure de silicium.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase active associée au support de carbure de silicium pour constituer le catalyseur d'oxydation consiste en au moins un métal de transition, notamment un métal tel que nickel, cobalt, fer, cuivre, argent, manganèse, molybdène, chrome, titane, tungstène et vanadium, ledit métal se présentant sous la forme d'oxyde, de sel ou de sulfure ou/et à l'état élémentaire.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le support en carbure de silicium du catalyseur d'oxydation constitue au moins 40 % et plus particulièrement au moins 50 % en poids dudit catalyseur.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la phase active du catalyseur d'oxydation, comptée en poids de métal, représente 0,1 à 20 %, plus particulièrement 0,2 à 15 % et plus spécialement 0,2 à 7 % du poids du catalyseur.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface spécifique du catalyseur,

déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote, prend des valeurs allant de 2 m²/g à 600 m²/g.

- 5 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caracté-
risé en ce que le gaz renfermant de l'oxygène libre est
utilisé en quantité propre à fournir un rapport molaire
O₂ : H₂S allant de 0,1 à 7 et plus particulièrement de
0,2 à 4.
- 10 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caracté-
risé en ce que les temps de contact du milieu réaction-
nel gazeux avec le catalyseur d'oxydation, dans les
conditions normales de pression et de température, vont
de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de
15 1 seconde à 12 secondes.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caracté-
risé en ce que l'oxydation de l'H₂S au contact du cata-
lyseur est réalisée à des températures comprises entre
20 30 °C et 1000 °C.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que
l'oxydation de l'H₂S au contact du catalyseur est réali-
sée à des températures comprises entre 180 °C et 1000 °C
25 et plus spécialement entre 200 °C et 900 °C.
- 10- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que
l'oxydation de l'H₂S au contact du catalyseur est réali-
sée aux températures inférieures au point de rosée du
30 soufre formé par ladite oxydation, lesdites températures
étant comprises dans l'intervalle 30 °C à 180 °C et plus
particulièrement dans l'intervalle 80 °C à 160 °C, le
soufre formé se déposant sur le catalyseur.
- 35 11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que
le catalyseur d'oxydation, chargé de soufre, est soumis
périodiquement à une régénération par balayage à l'aide
d'un gaz en opérant à des températures comprises entre

- 200 °C et 500 °C et de préférence entre 230 °C et 450 °C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, puis on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à une température inférieure au point de rosée du soufre pour une nouvelle mise en oeuvre de l'oxydation de l'H₂S, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz ayant une température inférieure à 180 °C.
- 5
- 12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caracté-
10 risé en ce que la teneur en H₂S du gaz à traiter est comprise entre 0,001 % et 25 % en volume et va plus particulièrement de 0,01 % à 20 % en volume.
- 13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12,
15 caractérisé en ce que, préalablement à la mise en oeuvre de l'oxydation, le catalyseur d'oxydation à support en carbure de silicium est activé par mise en contact avec du soufre, en quantité représentant un excès jusqu'à 300 % molaire de la quantité correspondant à une
20 sulfuration maximale du métal de la phase active du catalyseur d'oxydation, ladite mise en contact étant réalisée sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 250°C et 400°C.
- 14- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12,
25 caractérisé en ce que, préalablement à la mise en oeuvre de l'oxydation, le catalyseur d'oxydation à support en carbure de silicium est activé par mise en contact avec un mélange gazeux d'H₂S et d'un gaz inerte, en opérant à
30 des températures comprises entre 250°C et 400°C et pendant une durée comprise entre 1 heure et 15 heures pour réaliser une sulfuration maximale du métal de la phase active du catalyseur d'oxydation, ledit mélange gazeux renfermant plus particulièrement 0,2 % à 30 %
35 d'H₂S en volume.
- 15- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre la réaction

- d'oxydation de l' H_2S en stoechiométrie CLAUS en mettant en contact le gaz à traiter renfermant H_2S , en présence du catalyseur d'oxydation à support de carbure de silicium et à des températures comprises entre 200°C et 1000°C et plus particulièrement entre 350°C et 900°C , avec une quantité contrôlée du gaz renfermant de l'oxygène libre pour former un effluent gazeux contenant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ sensiblement égal à 2:1 ainsi qu'une certaine quantité de soufre et en ce que l'on amène ledit effluent gazeux, après refroidissement et éventuellement séparation du soufre qu'il contient, au contact d'un catalyseur CLAUS pour former une nouvelle quantité de soufre.
- 15 16- Catalyseur pour l'oxydation sélective directe de l' H_2S en soufre, du type comportant une phase catalytiquement active associée à un support, ledit support représentant au moins 40 % et plus particulièrement au moins 50 % du poids dudit catalyseur et ladite phase active renfermant au moins un métal se présentant sous la forme d'un composé de métal ou/et à l'état élémentaire, lequel catalyseur se caractérise en ce que ledit support consiste en carbure de silicium.
- 25 17- Catalyseur selon la revendication 16, caractérisé en ce que la phase active associée au support consiste en au moins un métal de transition, notamment un métal tel que nickel, cobalt, fer, cuivre, argent, manganèse, molybdène, chrome, titane, tungstène et vanadium, ledit métal se présentant sous la forme d'oxyde, de sel ou de sulfure ou/et à l'état élémentaire.
- 30 18- Catalyseur selon la revendication 16 ou 17 caractérisé en ce que la phase active du catalyseur d'oxydation, comptée en poids de métal, représente 0,1 à 20 %, plus particulièrement 0,2 à 15 % et plus spécialement 0,2 à 7 % du poids du catalyseur.

- 19- Catalyseur selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote, allant de 2 m²/g à 600 m²/g et plus spécialement de 10 m²/g à 300 m²/g.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 95/01524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C01B17/04 B01J27/224		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C01B B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 422 999 (RHONE POULENC CHIMIE) 17 April 1991 see page 4, line 9; claims ---	1-12, 16-19
X	EP,A,0 543 752 (PECHINEY RECHERCHE) 26 May 1993 see the whole document ---	16-19
A	WO,A,87 02653 (ELF AQUITAINE) 7 May 1987 see the whole document ---	1-15
A	FR,A,2 511 663 (SOC. NAT. ELF AQUITAINE) 25 February 1983 cited in the application see the whole document ---	1,15
A	EP,A,0 134 594 (SHELL) 20 March 1985 see page 9, line 11 - line 33; claims 9-11 ---	1,15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 February 1996		Date of mailing of the international search report 16.02.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Zalm, W

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 95/01524

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD,A,129 037 (CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 28 December 1977 see the whole document ---	1-19
A	US,A,2 386 390 (W.C.FERNELIUS ET AL.) 9 October 1945 see page 2, line 15 - line 30; claims ---	1-19
A	WO,A,94 21555 (ELF AQUITAINE) 29 September 1994 see the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-422999	17-04-91	FR-A-	2652759	12-04-91
		CA-A-	2027015	10-04-91
		CN-A-	1054015	28-08-91
		JP-A-	3193140	22-08-91
		SU-A-	1837957	30-08-93

EP-A-0543752	26-05-93	FR-A-	2684092	28-05-93
		AU-B-	655086	01-12-94
		AU-B-	2853192	27-05-93
		FI-A-	925292	22-05-93
		JP-A-	5254816	05-10-93
ZA-A-	9208947	17-05-93		

WO-A-8702653	07-05-87	FR-A-	2589082	30-04-87
		CA-A-	1331081	02-08-94
		DE-T-	3690570	19-11-87
		GB-A, B	2193199	03-02-88
		JP-T-	63501562	16-06-88
		US-A-	4980146	25-12-90
US-A-	5132098	21-07-92		

FR-A-2511663	25-02-83	CA-A-	1208885	05-08-86
		DE-A-	3230553	31-03-83
		GB-A, B	2105315	23-03-83
		JP-A-	58036906	04-03-83
		NL-A-	8203223	16-03-83
		SU-A-	1291025	15-02-87
US-A-	4479928	30-10-84		

EP-A-0134594	20-03-85	AU-B-	569898	25-02-88
		AU-B-	3007384	10-01-85
		CA-A-	1232429	09-02-88
		DE-A-	3467748	07-01-88
		GB-A, B	2143225	06-02-85
		JP-C-	1765081	11-06-93
		JP-B-	4054603	31-08-92
JP-A-	60036309	25-02-85		

DD-A-129037		NONE		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 95/01524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2386390	09-10-45	NONE	
WO-A-9421555	29-09-94	FR-A- 2702673	23-09-94
		CA-A- 2135906	29-09-94
		CN-A- 1105178	12-07-95
		EP-A- 0640058	01-03-95
		JP-T- 7509438	19-10-95
		NO-A- 944358	10-01-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 95/01524

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01B17/04 B01J27/224

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 422 999 (RHONE POULENC CHIMIE) 17 Avril 1991 voir page 4, ligne 9; revendications ---	1-12, 16-19
X	EP,A,0 543 752 (PECHINEY RECHERCHE) 26 Mai 1993 voir le document en entier ---	16-19
A	WO,A,87 02653 (ELF AQUITAINE) 7 Mai 1987 voir le document en entier ---	1-15
A	FR,A,2 511 663 (SOC. NAT. ELF AQUITIANE) 25 Février 1983 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,15
-/--		



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 Février 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16.02.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No
PCI/FR 95/01524

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 134 594 (SHELL) 20 Mars 1985 voir page 9, ligne 11 - ligne 33; revendications 9-11 ----	1,15
A	DD,A,129 037 (CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 28 Décembre 1977 voir le document en entier ----	1-19
A	US,A,2 386 390 (W.C.FERNELIUS ET AL.) 9 Octobre 1945 voir page 2, ligne 15 - ligne 30; revendications ----	1-19
A	WO,A,94 21555 (ELF AQUITAINE) 29 Septembre 1994 voir le document en entier -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

D de Internationale No

PCT/FR 95/01524

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brev(e)s	Date de publication	
EP-A-422999	17-04-91	FR-A-	2652759	12-04-91
		CA-A-	2027015	10-04-91
		CN-A-	1054015	28-08-91
		JP-A-	3193140	22-08-91
		SU-A-	1837957	30-08-93

EP-A-0543752	26-05-93	FR-A-	2684092	28-05-93
		AU-B-	655086	01-12-94
		AU-B-	2853192	27-05-93
		FI-A-	925292	22-05-93
		JP-A-	5254816	05-10-93
ZA-A-	9208947	17-05-93		

WO-A-8702653	07-05-87	FR-A-	2589082	30-04-87
		CA-A-	1331081	02-08-94
		DE-T-	3690570	19-11-87
		GB-A, B	2193199	03-02-88
		JP-T-	63501562	16-06-88
		US-A-	4980146	25-12-90
		US-A-	5132098	21-07-92

FR-A-2511663	25-02-83	CA-A-	1208885	05-08-86
		DE-A-	3230553	31-03-83
		GB-A, B	2105315	23-03-83
		JP-A-	58036906	04-03-83
		NL-A-	8203223	16-03-83
		SU-A-	1291025	15-02-87
		US-A-	4479928	30-10-84

EP-A-0134594	20-03-85	AU-B-	569898	25-02-88
		AU-B-	3007384	10-01-85
		CA-A-	1232429	09-02-88
		DE-A-	3467748	07-01-88
		GB-A, B	2143225	06-02-85
		JP-C-	1765081	11-06-93
		JP-B-	4054603	31-08-92
		JP-A-	60036309	25-02-85

DD-A-129037		AUCUN		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der : Internationale No
PCT/FR 95/01524

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-2386390	09-10-45	AUCUN	
WO-A-9421555	29-09-94	FR-A- 2702673	23-09-94
		CA-A- 2135906	29-09-94
		CN-A- 1105178	12-07-95
		EP-A- 0640058	01-03-95
		JP-T- 7509438	19-10-95
		NO-A- 944358	10-01-95